

5

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-199370

(43)Date of publication of application : 27.07.1999

---

(51)Int.Cl. C30B 15/10  
C03B 20/00  
C30B 29/06

---

(21)Application number : 10-003921 (71)Applicant : TOSHIBA CERAMICS CO LTD  
(22)Date of filing : 12.01.1998 (72)Inventor : SHINPO MASARU  
TOKUTAKE FUMIO

---

### (54) QUARTZ GLASS CRUCIBLE AND ITS PRODUCTION

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a quartz glass crucible capable of suppressing local corrosion and crystallization of an inner surface, and impurity contamination of a silicon molten liquid, and ensuring the corrective action against deterioration of the surface of the crucible, and overcoming of inconvenience of treatment by forming the inner surface of a crucible wall out of a transparent quartz glass layer covering a layer containing a crystallization improver.

SOLUTION: A metal ion (e.g. an alkali ion) is used as a crystallization improver. The concentration to be used is over 0 ppm but not over 500 ppm (e.g. 50 ppm). The thickness of a transparent quartz glass layer is over 0 mm and not over 1 mm (e.g. 6-800  $\mu$ m). A layer containing the crystallization improver is rapidly crystallized before the pulling-up of the single crystal when a polycrystal silicon is melted at a high temperature of  $\geq 1,400^{\circ}$  C because of the double layered structure of the inner surface of the crucible. When the single crystal is pulled up thereafter, the transparent quartz glass layer is slowly crystallized on the surface layer side by using such crystallized layer as a nuclear and as a result, the whole surface of the crucible is in a state covered with the crystal.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A silica glass crucible having had a wrap transparent-silica-glass layer for a layer characterized by comprising the following, and constituting the crucible Kabeuchi surface from this transparent-silica-glass layer.

A layer containing a crystallization accelerator.

This crystallization accelerator.

[Claim 2]A silica glass crucible characterized by said transparent-silica-glass layer thickness being 1 mm or less exceeding 0 mm in the invention according to claim 1.

[Claim 3]A silica glass crucible characterized by concentration of said crystallization accelerator being 500 ppm or less exceeding 0 ppm in the invention according to claim 1.

[Claim 4]A silica glass crucible characterized by said crystallization accelerator being alkali metal ion in the invention according to claim 1.

[Claim 5]A silica glass crucible characterized by said crystallization accelerator being alkaline earth metal ion in the invention according to claim 1.

[Claim 6]A layer containing a metal ion which promotes crystallization is formed in the crucible Kabeuchi surface, An electrode of a couple is arranged on the inside and the outside of said crucible wall containing this layer, respectively, A manufacturing method of a silica glass crucible moving said metal ion to said crucible Kabeuchi surface side by heating impressing direct current voltage to said crucible wall via an electrode of said couple in the state where an electrode arranged on the outside of a crucible wall of the electrodes of this couple turns into a negative electrode.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the crucible structure where the silica glass crucible for silicon melting used by silicon single crystal raising and its manufacturing method are started, especially the single crystal of a high grade can be pulled up over a long time.

[0002]

[Description of the Prior Art]In semiconductor manufacturing technology in recent years, it is required that crystal growth of the silicon single crystal of a large caliber should be carried out by the Czochralski method, Large caliber-ization progresses also about the silica glass crucible used for generation and maintenance of

the silicon melt between the crystal growth process, and the time which pulls up in accordance with it and is needed for a process is also in the tendency which becomes long.

[0003] Thus, if the silicon single crystal covering a long time is raised using the crucible of a large caliber, the amount of heat loads which a crucible wall surface receives, and the weight of silicon melt itself will increase, respectively. As a result, in the crucible internal surface which receives a great quantity of heat loads holding the silicon melt which put on weight, crystallization progresses locally that it is easy to corrode at a reaction with the melt. The portion crystallized in this way separates easier than the portion which is not so. If it once separates by a certain cause and is emitted into melt, it will move in the inside of the melt, and will adhere to the solid-liquid interface between single crystals. Nucleation of the portion which adhered here is carried out, it induces polycrystallization, and is set to one of the factors which check single crystal generation.

[0004] In order to advance large caliber-ization of the silicon single crystal, crystallization by the crucible internal surface considered to be a factor which causes deterioration of a crucible internal surface and decline in the rate of single-crystal-izing must be suppressed. Then, as this measure, the crystallization accelerator is beforehand applied to the crucible internal surface, and the method of carrying out nucleation of that crystallization accelerator at the time of use, and crystallizing a crucible internal surface at an early stage over the whole surface is known.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The method using the crystallization accelerator of the conventional example mentioned above makes a high-concentration impurity contain in a crucible wall as the crystallization accelerator. When such an impurity begins to melt into silicon melt with the dissolution of a crucible wall during single crystal growth, the single crystal generated from the melt is polluted, and there is a problem of degrading the silicon characteristics (life time etc.). When special layers, such as a coating layer, are made to form in the crucible surface, generally it is easy to produce problems, such as peeling and a crack, and cautions special to the handling at the time of use are required in many cases. Occasionally new problems, such as surface roughness, are produced and a result contrary to the original purpose may be caused.

[0006] Therefore, in order to embody the long lasting quartz crucible for silicon single crystal raising with a large caliber in this invention, The impurity contamination from corrosion and crystallization, and a crucible internal surface to silicon melt is controlled locally [ a crucible internal surface ], respectively, and it aims at canceling inconvenient [ of the measure against deterioration on the surface of a crucible, or its handling ].

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, as a result of repeating research, an outer surface of a layer containing a crystallization accelerator is covered in a transparent-silica-glass layer which does not contain a heterogeneous thing, When the crucible Kabeuchi surface was constituted from an outer surface of this transparent-silica-glass layer, this invention person began and found out a fact of utilizing effectively an original role of a crystallization accelerator which crystallizes a crucible internal surface.

[0008] That is, a silica glass crucible concerning this invention was provided with a wrap transparent-silica-glass layer for a layer containing a crystallization accelerator and a layer containing this

crystallization accelerator, and constituted the crucible Kabeuchi surface from this transparent-silica-glass layer.

[0009]According to the two-layer structure of such a crucible internal surface, when polycrystalline silicon dissolves by not less than 1400 °C high temperature before single crystal raising, a layer containing a crystallization accelerator crystallizes promptly. A layer crystallized in this way at the time of a subsequent single crystal raising start is used as a core, a transparent-silica-glass layer by the side of the surface crystallizes slowly, and, as a result, the whole crucible internal surface comes to be covered as a matter of fact as a crystal.

[0010]Therefore, local corrosion in a crucible surface can be stopped by a crystal layer which will cover a crucible internal surface almost over the whole surface, and, thereby, reinforcement of a crucible can be attained. Since a crystal grown-up by a crucible internal surface does not contain an impurity, it can also prevent contamination of silicon. Since transparent silica glass was furthermore used, a labor which a measure against deterioration in a crucible internal surface and handling take compared with the former is also lightened substantially.

[0011]In this invention. In order to demonstrate most effectively an effect by dual structure of the above-mentioned crucible internal surface. \*\*\*\*\* which is before a stage when a crystal which grows from a layer containing a crystallization accelerator reaches a position of an outer surface of a transparent-silica-glass layer, i.e., a crucible internal surface, starts raising of the time of crucible use, i.e., a silicon single crystal, is desirable.

[0012]Then, about transparent-silica-glass layer thickness, it is desirable to set up taking crystal growth conditions in such a crucible internal surface into consideration. The rate of crystal growth in this case changes by conditions, such as a heat history at the time of crucible use, and a kind of nucleation material used as a crystallization accelerator. For example, when concentration of a crystal accelerator shall be 50 ppm and it uses Na ion as the kind, a growth rate of a crystal (cristobalite) is a part for 1-2-micrometer/on conditions which maintain temperature of 1500 °C. When a kind of crystallization accelerator is used as Ba ion on the conditions, crystal growth speed becomes a part for 0.1-0.01-micrometer/. When rising or dropping sustaining temperature by 50 °C rather than 1500 °C here, crystal growth speed is about set to twice or 1/2. In addition, conditions were changed, a crucible was actually made as an experiment, and it turned out that clear glass layer thickness has desirable 1-mm or less" exceeding "0mm for fully demonstrating this effect of the invention as a result of storing data for an experiment which pulls up a silicon crystal using that trial production crucible in piles.

[0013]Since it becomes an important factor of crystal growth conditions in a crucible internal surface like [ concentration / of a crystallization accelerator ] the above, it is desirable to set up this effect of the invention within the limits of predetermined to making it fully demonstrate. For example, a crystal is more promptly generated so that concentration of a crystallization accelerator is high, but. If a fixed level is exceeded, a crystal deposit takes place more than needed in a process in which reduce the viscosity of glass, so that it has an adverse effect on actual use, or the target crucible structure is made to form, and the target characteristic may not be obtained. Then, when experimented and checked, about concentration of a crystallization accelerator, it turned out exceeding "0ppm that 500 ppm or less" is desirable practically.

[0014]As a method of forming structure of a silica glass crucible concerning this invention, a voltage

impressing method is desirable as one very effective example. In this voltage impressing method, following four process (1) – (4) is adopted preferably.

[0015](1): Create a crucible made from silica glass by a predetermined method. As this crucible forming method, it can be filled up with silica powder in a mold of a crucible which rotates as an example, and a method of fusing and forming in heat sources, such as an arc, can be mentioned. Many bubbles are made to contain near the crucible outside surface in this method, in many cases so that distribution of radiant heat may become equivalent to that silicon raw material, when pulling up a single crystal using an obtained crucible. Anyway, a formation method of the crucible itself is not limited in particular in this invention, and it cannot be overemphasized that they may be the other methods.

[0016](2): Form a layer which contains a crystallization accelerator, i.e., nucleation material of a crystal, in an internal surface of an obtained silica glass crucible. As this crystallization accelerator, a metal ion (crystallization promotion ion) can be mentioned, for example. In using this metal ion, a paste containing a compound of metal corresponding, for example or its compound are applied to a crucible internal surface, temperature up is carried out, and it forms a metal ion contained layer in a crucible internal surface by a method of flushing a layer which diffused that ion inside glass and applied it after that. A method of exposing a crucible as other formation methods into an air current which contains crystallization promotion ion, for example, and making it adhere to the surface, a method of including crystallization promotion ion in an electrode material beforehand, and transferring it at the time of voltage \*\*\*\*, etc. can be mentioned.

[0017](3): Impress direct current voltage to a thickness direction of a crucible so that the inside may become (-), and move a metal ion to an inside of a crucible. At this time, temperature of a crucible is raised so that movement of ion may become easy. When performing this voltage impressing, it is desirable to use the precious metals which do not react to a crucible, such as black lead and platinum, as an electrode material. Shock absorbing material, such as silica powder or graphite powder, may be put in between this electrode and a crucible. As conditions for an impressed-electromotive-force method, when temperature was not less than 600 \*\* and impressed electromotive force was 100 or more V/cm, that the most desirable crucible structure is acquired has checked in an experiment (experiment No.1 in the below-mentioned table 1 – No.9 reference). According to this method, [ near the inner circle wall whole region of a crucible ], the above-mentioned metal ion can be made to be able to intervene and crystallization of a transparent-silica-glass layer can be uniformly promoted in the crucible inner circumference whole region by almost uniform distribution.

[0018](4): Cool a crucible after that and remove an electrode. To use this method, it is necessary to use nucleation material of a metal ion which can move at the time of voltage \*\*\*\* as a crystallization accelerator. Alkaline earth metal ion, such as alkali metal ion, such as Na-K, or Mg-Ca-Ba, is suitable for this metal ion.

[0019]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the embodiment of the silica glass crucible concerning this invention and its manufacturing method is described concretely.

[0020](A 1st embodiment) According to this embodiment, K ion which is alkali metal ion is used as a crystallization accelerator. The 5% ethanol solution of potassium nitrate used as this crystallization promotion ion material and the silica glass crucible with a caliber of 18 inches are prepared beforehand. The

silica glass crucible was filled up with silica powder in the mold of the rotating crucible, and obtained it by fusing using an arc heat source.

[0021]The 5% ethanol solution of potassium nitrate was applied to the internal surface of this silica glass crucible, that solution was dried, the crucible was heated at 400 °C after that, and that temperature was maintained for 1 hour. This crucible was cooled and the affix applied by washing that internal surface with chloride was removed.

[0022]Carbon powder was contacted on the inside and the outside which counter on both sides of this crucible as an electrode material of a couple, respectively, and it heated in a nitrogen atmosphere, impressing voltage in the state where the electrode which the electrode arranged inside a crucible wall has arranged on a plus pole and the outside turns into a minus pole. The example of a fundamental experiment of this voltage impressing is shown in Table 1.

[0023]

[Table 1]

[0024]In the fundamental experiment of the voltage impressing shown in Table 1, temperature so that it may be represented with experiment No.1 – No.9 600 °C – 1300 °C, Impressed electromotive force processed the crucible on the conditions which change variously 0.1 kV – 25 kV, and maintaining time within the limits of 30 minutes – 5 hours, and measured wrap transparent-silica-glass layer thickness for the concentration distribution and its ion contained layer of K ion of the crucible inner surface after the processing, respectively, and visual observation was performed.

[0025]The result checked that the concentration maximum of a layer with the high concentration showed within the limits of 10 ppm – 300 ppm, when the concentration distribution of K ion was measured by the method of step etching. When this K ion concentration measured that thickness by using as a transparent-silica-glass layer the outermost layer which does not exist substantially at 0.1 ppm or less, as shown in Table 1, within the limits of 6 micrometers – 800 micrometers was shown. The deposit of a crystal was not accepted when visual observation of the surface and the inside of a crucible after processing with these monograph affairs was carried out.

[0026]When the raising examination of the silicon single crystal was done on the conditions maintained at 1480 °C for 6 hours using each crucible obtained by this voltage impressing method, it was checked that the crystal has grown to be a contact portion with silicon melt to a crucible internal surface in all the samples.

[0027](A 2nd embodiment) Here, each ion of Ca, Mg, and Ba which is alkaline earth metal ion was used as a crystallization accelerator. The solution of each hydroxide 0.3 M/l of Ca, Mg, and Ba used as each of this crystallization promotion ion material makes the paste which colloidal silica mixes by 2 and the polyethylene glycol mixed with the weight percentage of 0.1 to 10, The paste was applied to the internal surface of the 18-inch same silica glass crucible as the above. It maintained at 700 °C after drying this coating liquid for 1 hour, and the applied layer was washed out by the alkaline aqueous solution etc. after cooling this.

[0028]The platinum foil was stretched as an electrode material of a couple on the inside and the outside of this crucible, respectively, the voltage of 10 kV was applied in the state where the electrode which the electrode arranged inside a crucible wall has arranged on a plus pole and the outside turns into a minus pole, and it maintained at 1200 °C for 1 hour.

[0029]It was checked by the internal surface of the obtained crucible that the transparent-silica-glass layer

about 5 micrometers thick is formed. When silicon was put into this crucible and it fused at 1500 °C for 1 hour, it was checked that the crystal deposits over the whole surface of a crucible internal surface.

[0030](A 3rd embodiment) Here, it is use \*\*\*\*\* as a crystallization accelerator about Na ion which is alkali metal ion. The salt used as this crystallization promotion ion material was put into the pan, and this pan was placed in the center of a quartz glass plate, and the 18-inch same silica glass crucible as the above was turned down on it, the whole was put into the electric furnace, it heated at 900 °C for 5 minutes, and the crucible which did in this way and applied Na ion to the crucible internal surface was created.

[0031]The mixture with that of silica powder and graphite powder was contacted on the inside and the outside of the crucible wall which were obtained as an electrode material of a couple, respectively, the voltage of 1 kV was impressed in the state where the electrode which the electrode arranged inside a crucible wall has arranged on a plus pole and the outside turns into a minus pole, and it maintained at 1000 °C for 15 minutes.

[0032]It was checked that the transparent-silica-glass layer about 1 mm thick is formed in the internal surface of the obtained crucible. When the silicon single crystal was pulled up by this crucible, it was checked that the crystal deposits as \*\*\*\* all over a crucible internal surface. When compared with the case where an unsettled crucible is used, the defective fraction by polycrystallizing also understood falling about 10%. When the concentration of Na impurity in the silicon single crystal obtained using this crucible was measured, it was 0.01 ppb or less, and even if compared with the case where an unsettled crucible is used, the almost same level was shown, and it was checked that contamination by this Na impurity is controlled effectively.

[0033]

[Effect of the Invention]As explained above, according to this invention, a crucible internal surface can be crystallized almost over the whole surface, the local corrosion in a crucible surface can be stopped by that crystal layer that it is harder effectively, and reinforcement of a crucible can be attained. Since the crystal grown-up by the crucible internal surface does not contain an impurity, it can also prevent contamination of silicon. Since transparent silica glass was furthermore used, the labor which the measure against deterioration in a crucible internal surface and handling take compared with the former is also lightened substantially.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199370

(43) 公開日 平成11年(1999) 7 月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 3 0 B 15/10

C 3 0 B 15/10

C 0 3 B 20/00

C 0 3 B 20/00

H

C 3 0 B 29/06

5 0 2

C 3 0 B 29/06

5 0 2 B

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-3921

(22) 出願日

平成10年(1998) 1 月12日

(71) 出願人 000221122

東芝セラミックス株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号

(72) 発明者 新保 優

神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会社開発研究所内

(72) 発明者 徳岳 文夫

神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミックス株式会社開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 波多野 久 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 石英ガラスルツボとその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ルツボ内表面の局所的な腐食・結晶化、ルツボ内表面からシリコン融液への不純物汚染をそれぞれ抑制し、ルツボ表面の変質対策やその取り扱いの不便さを解消する。

【解決手段】 石英ガラスルツボは結晶化促進剤を含む層と、この結晶化促進剤を含む層を覆う透明石英ガラス層とを備える。この透明石英ガラス層でルツボ壁内表面を構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶化促進剤を含む層と、この結晶化促進剤を含む層を覆う透明石英ガラス層とを備え、この透明石英ガラス層でルツボ壁内表面を構成したことを特徴とする石英ガラスルツボ。

【請求項 2】 請求項 1 記載の発明において、前記透明石英ガラス層の厚さは 0 mm を超えて 1 mm 以下であることを特徴とする石英ガラスルツボ。

【請求項 3】 請求項 1 記載の発明において、前記結晶化促進剤の濃度は 0 ppm を超えて 500 ppm 以下であることを特徴とする石英ガラスルツボ。

【請求項 4】 請求項 1 記載の発明において、前記結晶化促進剤はアルカリ金属イオンであることを特徴とする石英ガラスルツボ。

【請求項 5】 請求項 1 記載の発明において、前記結晶化促進剤はアルカリ土類金属イオンであることを特徴とする石英ガラスルツボ。

【請求項 6】 ルツボ壁内表面に結晶化を促進させる金属イオンを含む層を形成し、この層を含む前記ルツボ壁の内側と外側とにそれぞれ一対の電極を配置し、この一対の電極のうちのルツボ壁の外側に配置した電極が負極となる状態で前記一対の電極を介して前記ルツボ壁に直流電圧を印加しながら加熱することにより、前記金属イオンを前記ルツボ壁内表面側に移動させることを特徴とする石英ガラスルツボの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、シリコン単結晶引き上げで使用するシリコン溶融用の石英ガラスルツボとその製造方法にかかり、とくに高純度の単結晶を長時間にわたって引き上げることができるルツボ構造に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年の半導体製造技術では、大口径のシリコン単結晶を引き上げ法で結晶成長させることが要求され、その結晶成長工程の間シリコン融液の生成・保持に使われる石英ガラスルツボについても大口径化が進み、それにあわせて引き上げ工程に必要とされる時間も長くなる傾向にある。

【0003】このように大口径のルツボを使って長時間にわたるシリコン単結晶の引き上げを行えば、ルツボ壁面が受ける熱負荷量やシリコン融液自体の重量がそれぞれ増加する。その結果、重量の増えたシリコン融液を保持しつつ多大な熱負荷を受けるルツボ内表面では、その融液との反応で腐食しやすく局所的に結晶化が進む。このように結晶化した部分はそうでない部分よりも剥がれやすい。いったん何らかの原因で剥がれて融液中に放出されると、その融液中を移動して単結晶との間の固液界面に付着する。ここで付着した部分は核形成して多結晶化を誘発し、単結晶生成を阻害する要因の一つとなる。

【0004】シリコン単結晶の大口径化を進めていくには、ルツボ内表面の変質や単結晶化率の低下を引き起こす要因と考えられるルツボ内表面での結晶化を抑えなければならない。そこでこの対策として、ルツボ内表面に結晶化促進剤をあらかじめ塗布しておき、使用時にその結晶化促進剤を核形成させてルツボ内表面を全面にわたって早期に結晶化させてしまう方法が知られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来例の結晶化促進剤を用いた方法は、その結晶化促進剤として高濃度の不純物をルツボ壁中に含有させるものである。このような不純物が単結晶育成中にルツボ壁の溶解に伴ってシリコン融液中に溶け出すと、その融液から生成する単結晶を汚染し、そのシリコン特性（ライフタイム等）を劣化させるといった問題がある。またルツボ表面に塗布層などの特殊な層を形成させた場合、一般的には剥がれや傷などの問題を生じやすく、使用時の取り扱いに特別な注意を要する場合が多い。時には表面荒れなどの新たな問題を生じ、本来の目的とは逆の結果を招く場合もある。

【0006】したがってこの発明では、大口径で長寿命のシリコン単結晶引き上げ用の石英ルツボを具現化するため、ルツボ内表面の局所的に腐食・結晶化、ルツボ内表面からシリコン融液への不純物汚染をそれぞれ抑制し、ルツボ表面の変質対策やその取り扱いの不便さを解消することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため研究を重ねた結果、結晶化促進剤を含む層の外側表面を異質物を含まない透明石英ガラス層で覆い、この透明石英ガラス層の外側表面でルツボ壁内表面を構成した場合、ルツボ内表面を結晶化させる結晶化促進剤の本来の役割を有効に活用する事実を本発明者は始めて見出した。

【0008】すなわちこの発明にかかる石英ガラスルツボは、結晶化促進剤を含む層と、この結晶化促進剤を含む層を覆う透明石英ガラス層とを備え、この透明石英ガラス層でルツボ壁内表面を構成したことを特徴とする。

【0009】このようなルツボ内表面の二層構造によれば、単結晶引き上げ前に多結晶シリコンが 1400℃以上の高温で溶解する際に結晶化促進剤を含む層が速やかに結晶化する。その後の単結晶引き上げ開始時にはこのように結晶化した層を核にしてその表層側の透明石英ガラス層がゆっくりと結晶化していき、その結果、ルツボ内表面の全体が結晶で事実上覆われるようになる。

【0010】したがってルツボ内表面をほぼ全面にわたって覆おう結晶層によりルツボ表層での局所的な腐食をくい止めることができ、これによりルツボの長寿命化を達成できる。またルツボ内表面で成長した結晶は不純物を含まないためシリコンの汚染も防止できる。さらに透

明石英ガラスを用いたため従来と比べてルツボ内表面での変質対策や取り扱いに要する労力も大幅に軽減される。

【0011】この発明では、上記のルツボ内表面の二重構造による効果を最も有効に発揮させるために結晶化促進剤を含む層から成長していく結晶が透明石英ガラス層の外側表面すなわちルツボ内表面の位置に到達する時期がルツボ使用時つまりシリコン単結晶の引き上げを開始する前であることが望ましい。

【0012】そこで透明石英ガラス層の厚さについては、このようなルツボ内表面における結晶成長条件を考慮に入れて設定することが望ましい。この場合の結晶成長速度はルツボ使用時の熱履歴や、結晶化促進剤として用いる核形成材の種類等の条件によって変わる。たとえば結晶促進剤の濃度を50ppmとし、その種類としてNaイオンを使用する場合には1500℃の温度を維持する条件で結晶（クリストバライト）の成長速度は1～2μm/分である。同条件で結晶化促進剤の種類をBaイオンにした場合には結晶の成長速度は0.1～0.01μm/分となる。ここで維持温度を1500℃よりも50℃上昇または下降させた場合には結晶の成長速度はおおよそ2倍または1/2となる。その他条件を変えてルツボを実際に試作し、その試作ルツボを使ってシリコン結晶を引き上げる実験を重ねてデータを蓄積した結果、この発明の効果を十分に発揮させるには透明ガラス層の厚さは「0mmを超えて1mm以下」が望ましいことが分かった。

【0013】結晶化促進剤の濃度についても上記と同様にルツボ内表面における結晶成長条件の重要な因子となるため、この発明の効果を十分に発揮させるには所定の範囲内に設定することが望ましい。たとえば結晶化促進剤の濃度が高いほど、より速やかに結晶が生成されるが、一定のレベルを超えるとガラスの粘性を実際使用に悪影響を与えるほど低下させたり、目的のルツボ構造を形成させる過程で必要以上に結晶析出が起こってしまい、目的の特性が得られない場合がある。そこで実験を行って確認したところ、結晶化促進剤の濃度については「0ppmを超えて500ppm以下」が実用上望ましいことが分かった。

【0014】この発明にかかる石英ガラスルツボの構造を形成する方法としては、極めて効果的な一つの例として電圧印加法が望ましい。この電圧印加法では、好ましくは次の4つの工程（1）～（4）を採用する。

【0015】（1）：石英ガラス製のルツボを所定の方法で作成する。このルツボ形成法としては、一例として回転するルツボの型内にシリカ粉末を充填し、アークなどの熱源で溶融して形成する方法を挙げることができる。この方法では、得られたルツボを用いて単結晶を引き上げる際にそのシリコン原料に対して輻射熱の分布が均等になるようにルツボ外表面近傍に多数の泡を含有さ

せることが多い。いずれにしてもこの発明では、ルツボ自体の形成方法をとくに限定するものでなく、その他の方法であってもよいことは言うまでもない。

【0016】（2）：得られた石英ガラスルツボの内表面に結晶化促進剤、すなわち結晶の核形成材を含む層を形成する。この結晶化促進剤としては、たとえば金属イオン（結晶化促進イオン）を挙げることができる。この金属イオンを使用する場合には、たとえば相当する金属の化合物あるいはその化合物を含むペーストなどをルツボ内表面に塗布し、昇温してそのイオンをガラス内部に拡散させ、その後、塗布した層を洗い流す方法により金属イオン含有層をルツボ内表面に形成する。その他の形成方法としては、たとえば結晶化促進イオンを含む気流中にルツボをさらして表面に付着させる方法や、電極材にあらかじめ結晶化促進イオンを含ませておき、電圧引加時にそれを転写する方法などを挙げることができる。

【0017】（3）：ルツボの厚さ方向に、内側が（一）になるように直流電圧を印加して、金属イオンをルツボ内部に移動させる。このとき、イオンの移動が容易になるようにルツボの温度を上げる。この電圧印加をおこなう場合には、電極材料としてはルツボと反応しない黒鉛や白金などの貴金属を使用することが望ましい。この電極とルツボの間にシリカ粉末あるいは黒鉛粉末などの緩衝材を入れてもよい。印加電圧法の条件としては、温度が600℃以上、印加電圧が100V/cm以上である場合にもっとも望ましいルツボ構造が得られることが実験で確認できた（後述の表1中の実験No. 1～No. 9参照）。この方法によれば、ルツボの内周壁全域の近傍において、ほぼ均一な分布で上記金属イオンを介在させることができ、透明石英ガラス層の結晶化をルツボ内周全域において均一に促進することができる。

【0018】（4）：その後でルツボを冷却し、電極を取り外す。この方法を用いる場合には、結晶化促進剤として電圧引加時に移動することのできる金属イオンの核形成材を使う必要がある。この金属イオンには、Na・Kなどのアルカリ金属イオンまたはMg・Ca・Baなどのアルカリ土類金属イオンが適当である。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、この発明にかかる石英ガラスルツボとその製造方法の実施形態を具体的に説明する。

【0020】（第1の実施の形態）この実施の形態では、結晶化促進剤としてアルカリ金属イオンであるKイオンを使用する。この結晶化促進イオン材となる硝酸カリウムの5%エタノール溶液と、口径18インチの石英ガラスルツボとをあらかじめ準備しておく。石英ガラスルツボは、回転するルツボの型内にシリカ粉末を充填し、アーク熱源を用いて溶融することで得た。

【0021】この石英ガラスルツボの内表面に硝酸カリウムの5%エタノール溶液を塗布し、その溶液を乾燥さ

せ、その後でルツボを400℃に加熱しその温度を1時間保った。このルツボを冷却し、その内表面を塩酸で洗うことで塗布している付着物を除去した。

【0022】このルツボを挟んで対向する内側と外側に一對の電極材としてカーボン粉末をそれぞれ接触させ、ルツボ壁の内側に配置した電極がプラス極、外側に配置

実験 No	温度 (℃)	電 圧 (kV)	時 間 (分)	ガラス層厚さ (μm)
1	900	3	30	20
2	900	10	120	150
3	900	25	240	700
4	1050	1	30	50
5	1050	5	30	150
6	1050	10	10	100
7	1300	0.1	10	800
8	600	10	60	6
9	600	10	300	20

【0024】表1に示す電圧印加の基礎実験では、実験No. 1～No. 9で代表されるように温度が600℃～1300℃、印加電圧が0.1kV～25kV、維持時間を30分～5時間の範囲内で様々に変える条件でルツボを処理し、その処理後のルツボ内面のKイオンの濃度分布と、そのイオン含有層を覆う透明石英ガラス層の厚さとをそれぞれ測定し、目視観察を行った。

【0025】その結果、Kイオンの濃度分布をステップエッチングの方法で測定したところ、その濃度の高い層の濃度最大値は10ppm～300ppmの範囲内を示すことが確認された。このKイオン濃度が0.1ppm以下で実質的に存在しない最表層を透明石英ガラス層としてその厚さを測定したところ、表1に示すように6μm～800μmの範囲内を示した。これらの各条件で処理した後のルツボの表面及び内部を目視観察したところ、結晶の析出は認められなかった。

【0026】この電圧印加法で得られた各ルツボを使って、1480℃で6時間維持する条件でシリコン単結晶の引き上げ試験を行ってみたところ、すべてのサンプルにおいてシリコン融液との接触部にはルツボ内表面まで結晶が成長していることが確認された。

【0027】(第2の実施の形態)ここでは結晶化促進剤として、アルカリ土類金属イオンであるCa、Mg、Baの各イオンを使用した。この各結晶化促進イオン材となるCa、Mg、Baの各水酸化物0.3M/lの水溶液が10に対してコロイダルシリカが2、ポリエチレングリコールが0.1の重量割合で混合させたペーストを作り、そのペーストを上記と同様の18インチの石英ガラスルツボの内表面に塗布した。この塗布液を乾燥後、700℃で1時間維持し、これを冷却後、塗布した層をアルカリ水溶液などで洗い落とした。

【0028】このルツボの内側と外側に一對の電極材として白金箔をそれぞれ張り、ルツボ壁の内側に配置した

した電極がマイナス極となる状態で電圧を印加しながら窒素雰囲気中で加熱した。この電圧印加の基礎実験例を表1に示す。

【0023】

【表1】

電極がプラス極、外側に配置した電極がマイナス極となる状態で10kVの電圧を加え、1200℃で1時間維持した。

【0029】得られたルツボの内表面には、厚さが約5μmの透明石英ガラス層が形成されていることが確認された。このルツボにシリコンを入れ、1500℃で1時間溶融したところ、ルツボ内表面の全面にわたって結晶が析出していることが確認された。

【0030】(第3の実施の形態)ここでは結晶化促進剤として、アルカリ金属イオンであるNaイオンを使用すした。この結晶化促進イオン材となる食塩を皿に入れ、この皿を石英ガラス板の中央に置き、その上に上記と同様の18インチの石英ガラスルツボを伏せて全体を電気炉に入れて900℃で5分加熱し、このようにしてルツボ内表面にNaイオンを塗布したルツボを作成した。

【0031】得られたルツボ壁の内側と外側に一對の電極材としてシリカ粉と黒鉛粉のとの混合物をそれぞれ接触させ、ルツボ壁の内側に配置した電極がプラス極、外側に配置した電極がマイナス極となる状態で1kVの電圧を印加し、1000℃で15分維持した。

【0032】得られたルツボの内表面には厚さが約1mmの透明石英ガラス層が形成されていることが確認された。このルツボでシリコン単結晶を引き上げたところ、ルツボ内表面の全面にわたって結晶が析出していることが確認された。また未処理ルツボを使用した場合と比較してみたところ、多結晶化による不良率が約10%低下していることも分かった。このルツボを使って得られたシリコン単結晶中のNa不純物の濃度を測定したところ、0.01ppb以下であり、未処理のルツボを使用した場合と比べてもほとんど同様のレベルを示し、このNa不純物による汚染が効果的に抑制されていることが確認された。

20

30

40

50

**【 0 0 3 3 】**

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、ルツボ内表面をほぼ全面にわたって結晶化させ、その結晶層によりルツボ表層での局所的な腐食をより効果的にくい止めることができ、ルツボの長寿命化を達成で

きる。またルツボ内表面で成長した結晶は不純物を含まないためシリコンの汚染も防止できる。さらに透明石英ガラスを用いたため従来と比べてルツボ内表面での変質対策や取り扱いに要する労力も大幅に軽減される。